



TITLE:

A7 変分法による量子固体の基底状態の扱い(配位相転移の研究,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

広池, 和夫

CITATION:

広池, 和夫. A7 変分法による量子固体の基底状態の扱い(配位相転移の研究,基研研究会報告). 物性研究 1976, 26(2): B45-B49

ISSUE DATE:

1976-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89163>

RIGHT:

味などが明らかにされたが、近似的 (18) は温度が下ると成立しないと思われるので、その応用には十分に注意する必要がある。Abraham⁸⁾ はまたスピノーダル分解についても不均質系摂動論を用いて同様な考察を行なっている。

参 考 文 献

- 1) R. W. Zwanzig: J. Chem. Phys. **22** (1954) 1420.
- 2) J. A. Barker and D. Henderson: J. Phys. **47** (1967) 2856.
- 3) J. A. Barker and D. Henderson: J. Chem. Phys. **47** (1967) 4714.
- 4) S. Toxvaerd: J. Chem. Phys. **55** (1971) 3116.
- 5) J. K. Lee, J. A. Barker and G. M. Pound: J. Chem. Phys. **60** (1974) 1976.
- 6) F. F. Abraham, J. K. Lee and J. A. Barker: J. Chem. Phys. **60** (1974) 246.
- 7) J. K. Lee, J. A. Barker and F. F. Abraham: J. Chem. Phys. **58** (1973) 3166.
- 8) F. F. Abraham: J. Chem. Phys. **63** (1975) 157.
- 9) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. **28** (1958) 258.
- 10) J. W. Cahn: J. Chem. Phys. **30** (1959) 1121.
- 11) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. **31** (1959) 688.
- 12) J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen: J. Chem. Phys. **54** (1971) 5237.

A 7

変分法による量子固体の基底状態の扱い

東北大・工 広 池 和 夫

Hamiltonian が

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{i < j}^N \sum_{j=1}^N \phi(\mathbf{r}_{ij}) \quad (1)$$

で与えられる体系の基底状態のエネルギーを変分法によって計算する際には、体系が固体であるか液体であるかを式の上で区別しなければならなくなる。この区別の仕方について、1つの提案があるので御批判を仰ぎたい。

順序として変分法の formulation の概略を説明する。基底状態の波動関数を

$$\Psi = \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \sum_{j=1}^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \quad (2)$$

という形に仮定する。変分関数 $w(\mathbf{r})$ と $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は実関数であり, $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = u(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ を満足するものとする。n 体分布関数を次のように定義する (体系の体積を Ω とする)。

$$\left. \begin{aligned} \rho_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &\equiv \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z} \int \dots \int_{\Omega} \Psi^2 d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \\ Z &\equiv \int \dots \int_{\Omega} \Psi^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで必要な分布関数は $\rho_1(\mathbf{r})$ と $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ であるから,

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_1(\mathbf{r}), \quad g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho_1(\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}')} \quad (4)$$

によって, $\rho(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を定義しておく。

(2) の波動関数を使って H の期待値を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \frac{\hbar^2}{8m} \int_{\Omega} \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \left\{ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right\}^2 d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{8m} \iint_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \frac{\partial g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (5)$$

この式で, 第 1 項と第 2 項が運動エネルギーの期待値, 第 3 項がポテンシャル・エネルギーの期待値である。変分関数 $w(\mathbf{r})$ と $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を与えると, (3), (4) により, $\rho(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が w と u の functional として定まる。したがって, (5) の $\langle H \rangle$ は w と u の functional となっているわけで, $\langle H \rangle = \min.$ という条件から $w(\mathbf{r})$ と $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が決定される。古典統計力学の結果を借用すると, 変分関数を $w(\mathbf{r})$ と $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の代りに, $\rho(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に選ぶことができる。すなわち, (3) で定義される分布関数は

外場のポテンシャルが $-kTw(\mathbf{r})$ であり、2分子間の相互作用のポテンシャルが $-kTu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ であるような体系を古典統計力学で扱うときの分布関数に他ならない。そのような場合には、 $\{w(\mathbf{r}), u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$ と $\{\rho(\mathbf{r}), g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$ の間に1対1の対応がつけられている。したがって、 $\rho(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を与えると、 $w(\mathbf{r})$ と $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は ρ と g の functional として一義的に定まることになり、(5) の $\langle H \rangle$ は ρ と g の functional と考えることができる。 $\langle H \rangle = \min.$ の条件から、変分関数 $\rho(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が決定される。

以上は、分子数 N と体積 Ω を有限にしておいた場合のことで、実際には、所謂 thermodynamic limit として、 $N \rightarrow \infty$, $\Omega \rightarrow \infty$, $N/\Omega = \text{finite} \equiv \rho$ という極限を考えねばならない。thermodynamic limit を取った後の1体分布関数と2体相関関数をそれぞれ同じ記号を使って、 $\rho(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ で表わす。体系が液体の状態であれば、

$$\rho(\mathbf{r}) = \text{const.} = \rho, \quad g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (6)$$

となっているはずで、変分関数は $g(r)$ のみになってしまう。 $g(r)$ は液体の動径分布関数と呼ばれる。

問題は、体系が固体状態の場合である。体系を体積の等しい多数の cells に分ける。各 cell は3つのベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ から作られる六面体であるとする。cell の体積 ω は $|\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3]|$ である。原点をふくむ cell を ω_0 で表わす。 ω_0 以外の cells は、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を primitive translation vectors とする translation

$$\mathbf{R}_n \equiv n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (7)$$

で表わされる。ここで、 n_1, n_2, n_3 はそれぞれ整数を表わし、組 $\{n_1, n_2, n_3\}$ を n と略記する。 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ を固定して thermodynamic limit を取ると、 $-\infty < n_1, n_2, n_3 < +\infty$ という範囲のすべての整数値が許されることになるが、thermodynamic limit の取り方として、組 $\{n_1, n_2, n_3\}$ があれば必ず、組 $\{-n_1, -n_2, -n_3\}$ もあるように取ることにする。以上は単に空間を cells に分けただけのことであるが、ここで次の仮定をおく。

$$\left. \begin{aligned} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) &= \rho(\mathbf{r}) \\ g(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n) &= g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \right\} \text{for all } \mathbf{R}_n \quad (8)$$

この仮定の下では, $\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ は

$$\frac{1}{\omega} \int_{\omega_0} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \rho \quad (9)$$

となり, (5) の $\langle H \rangle$ は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{\langle H \rangle}{N} &= \frac{\hbar^2}{8m\rho\omega} \int_{\omega_0} d\mathbf{r} \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \left\{ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right\}^2 \\ &+ \frac{\hbar^2}{8m\rho\omega} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \iint_{\omega_0} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \frac{\partial g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial u_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \\ &+ \frac{1}{2\rho\omega} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \iint_{\omega_0} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(|\mathbf{r}' + \mathbf{R}_n - \mathbf{r}|) \end{aligned} \quad (10)$$

ここで, $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ と $u_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は

$$\left. \begin{aligned} g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n) = g_{-n}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \\ u_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv u(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n) = u_{-n}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

である。 $\rho(\mathbf{r})$, $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を決定する式は $\langle H \rangle / N = \min.$ から,

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\langle H \rangle}{N} \right) - \frac{\epsilon}{\rho\omega} = 0, \quad \mathbf{r} \in \omega_0 \quad (12)$$

$$\frac{\delta}{\delta g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \left(\frac{\langle H \rangle}{N} \right) = 0, \quad \begin{aligned} &\mathbf{r} \in \omega_0, \mathbf{r}' \in \omega_0 \\ &-\infty < n < +\infty \end{aligned} \quad (13)$$

と書ける。 ϵ は (9) という条件に対する未定乗法である。(12), (13) は常に (6) を満足するような解をふくんでいる。その場合には, (12) の ϵ は体系の化学ポテンシャル

になっている。

この方法で固体状態の出現を示すには、(12) と (13) の解で $\rho(r) \neq \text{const.}$ となるような解のときのエネルギーが、 $\rho(r) = \text{const.}$ に対する解のときのエネルギーより低いことが必要である。

A 8

高密度物質の状態（とくに融解について）

名大理 上 羽 牧 夫
名大工 本 間 重 雄

$10^2 \sim 10^9 \text{ g/cm}^3$ 程度の密度の物質の様子を融解の問題を中心に天体現象にもふれて紹介した。

軽い元素からなる物質を強く圧縮してゆくと金属化し、たとえば水素では数百万気圧で固体金属水素になる。このような完全に電離した裸のイオンと縮退した電子からなる系を考える。Coulomb 相互作用をしている粒子系では構成粒子を特徴づけるのは、質量 m と電荷 e だけであり、系の状態を特徴づけるパラメタは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの比である。このパラメタとしては普通、 $T=0$ では Bohr 半径

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m e^2} \quad (\text{イオンでは } A_0 \equiv \frac{\hbar^2}{AM(Ze)^2})$$

を単位として測った平均粒子間距離 $r_s (R_s)$ を、高温では

$$\Gamma \equiv \frac{(Ze)^2}{kTR}$$

をもちいる。

${}^4\text{He}$ の場合に予想される相図を第 1 図に示す。

(1) 電子の状態